

05

© 1991 г.

**ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
МОЛИБДЕНА ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ УГЛЕРОДА И АЗОТА**

*Г. Е. Гречнев, Г. Г. Квачантирадзе, Н. А. Папуашвили,  
К. С. Харебов*

Показана возможность индуцированных полиморфных превращений молибдена при имплантации углерода и азота с образованием гетерофазных систем Mo—MoC, Mo—Mo. Вычислены свободные энергии гетерофазных систем для различных структурных состояний кристаллической матрицы. Найдены критические концентрации углерода и азота, необходимые для полиморфных превращений молибдена.

В [1, 2] описано явление индуцированного полиморфного превращения в металлах при имплантации ионов, образующих с металлом соединения (MeX) с кристаллической решеткой, отличной от решетки металла. Превращение устойчивой структуры металла в метастабильную сопровождается увеличением его свободной энергии и поэтому термодинамически невыгодно. Однако если имплантируемые атомы образуют соединения с металлом, которые формируют высокодисперсные выделения, то в гетерофазной системе металл—выделение новой фазы (Me—MeX) может произойти полиморфное превращение металла. Энергия гетерофазной системы включает энергии металла, выделений, а также энергию межфазных границ. Полиморфное превращение металла может привести к существенному уменьшению энергии межфазных границ, так что, несмотря на увеличение объемной энергии металла, суммарная энергия системы понизится. Ясно, что индуцированное полиморфное превращение становится энергетически выгодным только при определенном соотношении между относительными объемами испытывающего превращения металла и слоев межфазных границ и поэтому зависит от размеров, формы и плотности выделений новой фазы.

В [2] рассмотрен случай имплантации углерода в ниобии с образованием сферических выделений карбида NbC. В пренебрежении конфигурационной энтропией и в предположении, что все выделения имеют примерно одинаковые размеры, получены оценки критических концентраций имплантируемых примесей, достаточные для полиморфного превращения ниобия. Однако вычисления энергий кристаллической решетки, межфазных границ и энергии полей упругих напряжений были проведены в грубом приближении и носили оценочный характер.

В настоящей работе на основе расчета электронной структуры материалов точнее вычислены энергии металла в различных полиморфных модификациях, а также энергии карбида и нитрида металла. В качестве модельного материала выбран молибден и соответствующие карбиды и нитриды. Известно [3], что в области низких температур стабильными являются монокарбид и мононитрид молибдена с гексагональными кристаллическими решетками. В последнее время были синтезированы метастабильные кубические фазы этих соединений, имеющие структуру NaCl [3, 4]. Эти фазы обладают рядом интересных механических и электрических свойств: в частности, нитрид молибдена имеет сравнительно высокую температуру сверхпроводящего перехода [4]. Таким образом, изучение природы стабильности различных кристаллических модификаций:

молибдена, а также его карбидов и нитридов представляет значительный интерес.

Сравнением энергии гетерофазных систем (Me—MeX) с различными полиморфными модификациями металла получена (подробнее см. [2]) зависимость критических концентраций примесей (X)  $n_c$ , требуемых для индуцированного превращения исходной объемно-центрированной кубической (ОЦК) решетки в гранецентрированную кубическую (ГЦК) или гексагонально-плотноупакованную (ГПУ) решетку, от размеров сферических выделений (MeX), образующихся при имплантации,

$$n_c = \frac{F_2, 3 - F_1}{2(F_2, 3 - F_1) + \eta a^3 (E_1 - E_2, 3)/R + \Delta\xi [H(R)]}, \quad (1)$$

где  $F_1, F_2, F_3$  — энергии кристаллических решеток ОЦК, ГЦК, ГПУ металла;  $a$  — параметр решетки выделения;  $\eta$  — геометрический фактор;  $E_1, E_2, E_3$  — энергии межфазных границ систем  $Me_{\text{ОЦК}}-MeX, Me_{\text{ГЦК}}-MeX, Me_{\text{ГПУ}}-MeX$  соответственно;  $\Delta\xi [H(R)]$  — изменения энергии полей упругих напряжений при полиморфном превращении металлической матрицы;  $R$  — радиус выделения,  $H$  — половина среднего расстояния между выделениями.

Для вычисления критических концентраций имплантированных примесей по формуле (1) необходимо найти величины энергий кристаллических решеток ОЦК, ГЦК и ГПУ металла, энергии межфазных границ и полей упругих напряжений.

Расчет структурных характеристик Mo, MoC и MoN проводился в рамках теории функционала электронной плотности с использованием ЛМТО метода для расчета зонной структуры [5, 6]. Релятивистские эффекты учитывались в приближении, в котором пренебрегается спин-орбитальным расщеплением уровней, но строго учитываются скалярные релятивистские поправки. Учет обменно-корреляционных эффектов проводился в локальном приближении [7]. При проведении самосогласования варьировались только волновые функции электронов в зоне проводимости, в то время как состояния ионных остовов оставались «замороженными».

Объемные модули упругости  $B = -\partial P / \partial \ln V |_{T=V_0}$  ( $P$  — электронное давление,  $V$  — атомный объем,  $V_0$  — его равновесное значение) были получены путем расчета уравнения состояния для каждой кристаллической модификации молибдена согласно [8, 9]. Разности энергий этих модификаций рассчитывались аналогично [8]. Энергия связи карбида MoC и нитрида MoN определялась согласно [10] как

$$E_{\text{св}} = \frac{1}{2} (E_{\text{MeX}}^* - E_{\text{Me}} - E_{\text{X}}), \quad (2)$$

где  $E_{\text{MeX}}^*$  — полная энергия соединений (карбид, нитрид),  $E_{\text{Me}}$  и  $E_{\text{X}}$  — полные энергии соответствующих атомов.

При этом радиусы ячеек Вигнера—Зейца  $R_{WS}$  для Me и X брались пропорциональными радиусам  $MT$ -сфер из работы [11], что фактически обеспечило согласование потенциала на границах атомных сфер. Полученные энергетические характеристики и упругие модули приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Энергетические и упругие характеристики фаз

Тип решетки	$R_{W,S}$ , ат. ед. (эксперимент)	$R_{W,S}$ , ат. ед. (теория)	$B$ , мбар	$F - F_{\text{ГЦК}}$ , мРу/ат.	$E_{\text{св}}$ , Ру/ат.	
Mo	ОЦК	2.922	2.914	2.9	-25	-0.50
	ГЦК	—	2.933	3.3	0	—
	ГПУ	—	2.929	3.1	5	—
MoC	$B_1$	2.533	2.52	4.0	—	-0.53
	$B_h$	2.546	2.56	5.0	—	-0.55
MoN	$B_1$	2.491	2.50	3.7	—	-0.47
	$B_h$	2.523	2.52	3.5	—	-0.48

Т а б л и ц а 2

## Энергии межфазных границ системы Mo—MoX

Сопрягающиеся фазы	Энергии межфазных границ, эрг/см <sup>2</sup>	
	когерентная граница	некогерентная граница
Mo <sub>ОЦК</sub> —MoC	3900	4200
Mo <sub>ГЦК</sub> —MoC	2300	4100
Mo <sub>ГПУ</sub> —MoC	2300	4050
Mo <sub>ОЦК</sub> —MoN	3800	4100
Mo <sub>ГЦК</sub> —MoN	2100	3900
Mo <sub>ГПУ</sub> —MoN	2100	3800

Для расчета энергии межфазных границ была разработана трехмерная модель сопряжения фаз, основанная на использовании парных потенциалов межатомных взаимодействий [2]. Был использован потенциал Морзе, параметры которого были вычислены с помощью связи потенциала с макроскопическими характеристиками кристаллов (сжимаемость, энергия сублимации). Полученный потенциал тестировался на вычисление упругих модулей кристаллов и удовлетворение критерия Борна для механической стабильности кристаллической решетки. На основе этой модели разработана вычислительная программа, позволяющая провести расчет энергии взаимодействия атомных плоскостей кристаллов с учетом равновесия сил, действующих на них со стороны соседних плоскостей. Проводилась также минимизация полной межфазной энергии по толщине межфазного слоя. Результаты расчетов приведены в табл. 2. Из табл. 2 следует, что существенное понижение энергии межфазных границ в системе Me—MeX имеет место при когерентном сопряжении фаз ( $H < H_c$ ) для полиморфных превращений Mo<sub>ОЦК</sub> → Mo<sub>ГЦК</sub> или Mo<sub>ОЦК</sub> → Mo<sub>ГПУ</sub>. Расчеты энергии полей упругих напряжений проводились в континуальном приближении самосогласованно с энергиями межфазных границ. Очевидно, что при  $H \gg H_c$  можно положить, что  $\Delta\xi \ll 4\pi R^2 (E_1 - E_2, \text{э})$ . На основе проведенных расчетов энергий кристаллических решеток фаз и энергий полей упругих напряжений по формуле (1) были вычислены критические концентрации углерода и азота, необходимые для полиморфного превращения (ОЦК ГЦК, ОЦК ГПУ) молибденовой матрицы (табл. 3).

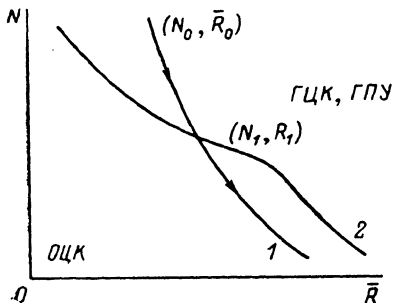
Т а б л и ц а 3

Значения критической концентрации  $n_c$  и толщины  $H$  при различных радиусах  $R_{\text{MoX}}$  в гетерофазной системе Me—MeX

Система	$R_{\text{MeX}}$ , нм	$n_c$ ОЦК → ГЦК, ат.%	$n_c$ ОЦК → ГПУ, ат.%	$H$ , нм
Me—MeC	10	24	22	40
	20	32	29	45
	30	35	31	49
	40	37	36	51
	50	38	37	52
	100	42	41	60
Me—MeN	10	26	24	39
	20	35	32	45
	30	37	34	48
	40	38	36	50
	50	40	39	51
	100	46	44	58

Следуя известному подходу [12], можно оценить  $H_c$ . При сопряжении Mo и MoC получается  $H_c \sim 0.52$  нм, а для системы Mo—MoN  $H_c \sim 0.50$  нм, так что при  $H \leq H_c \sim 0.52$  нм в системе Mo—MoC межфазные границы когерентны и при полиморфных превращениях металлической матрицы энергия границы существенно понижается, т. е. если в молибденовой матрице образовались высокодисперсные ( $R \leq 5$  нм) выделения карбида молибдена, то энергетически выгодны полиморфные превращения  $Mo_{OЦК} \rightarrow Mo_{ГЦК}$  и  $Mo_{OЦК} \rightarrow Mo_{ГПУ}$ . Из табл. 3 видно, что упомянутые полиморфные превращения могут иметь место при концентрациях углерода  $n_c \leq 38$  ат.%. Аналогично для системы Mo—MoN полиморфные превращения металлической матрицы возможны при  $R \leq 4$  нм и  $n_c \leq 38$  ат.% (табл. 3).

Заметим, что система с высокодисперсными выделениями карбида (или нитрида) молибдена и модифицированной решеткой молибдена является неравновесной. Поэтому при температурах, обеспечивающих достаточно высокую диффузионную подвижность атомов углерода (азота), должны происходить коалесценция выделения и восстановление исходной решетки молибдена. Разработан метод определения времени жизни полиморфных модификаций (ГЦК, ГПУ) молибдена, при изотермическом отжиге в режиме тепловой коалесценции. Согласно [13],



Типичный вид расположения кривых 1 и 2 для гетерофазной системы Me—MeX.

1 — равновесие полиморфных модификаций (ОЦК, ГЦК, ГПУ) металла; 2 — коалесценция.

$$\bar{R} = \left(\frac{4\alpha D}{9}\right)^{1/3} t^{1/3}, \quad N = \frac{Q_0}{2\alpha D} t^{-1}, \quad (3)$$

где  $\bar{R}$  — средний радиус выделений,  $N$  — плотность выделений,  $D$  — коэффициент диффузии примеси в металлической матрице,  $\alpha$  — энергия границы,  $Q_0$  — полное начальное пересыщение.

Используя (3), получаем зависимость

$$N = \frac{2Q_0}{9} \frac{1}{\bar{R}^3}. \quad (4)$$

С другой стороны, с учетом  $\Delta\xi \ll 1$  из (1) можно получить следующее выражение:

$$N = \frac{n(F_{2,z} - F_1)}{\frac{4\pi}{3} \bar{R}^3 \frac{k}{2a^3} (F_{2,z} - F_1) + 4\pi \bar{R}^2 (E_1 - E_{2,z})}, \quad (5)$$

где  $n$  — число атомов металла в единице объема,  $k$  — число атомов на элементарную ячейку решетки MoX.

Надо отметить, что (5) определяет область равновесия исходной ОЦК модификации молибдена и его полиморфных модификаций ГЦК и ГПУ (кривая 1 на рисунке), а (4) представляет собой уравнение траектории выделений в  $(\bar{R}, N)$  пространстве в процессе тепловой коалесценции (кривая 2 на рис. 1). Если выбрать любую начальную точку  $(\bar{R}_0, N_0)$  (см. рисунок) из области, в которой стабильны полиморфные модификации (ГЦК, ГПУ) металла, то выделения приводят к перемещению изображающей точки по траектории коалесценции (в указанном на рисунке направлении) и переводят систему в состояние, где стабильной является исходная (ОЦК) структурная модификация молибдена. Из (4) и (5) можно найти точку пересечения  $(\bar{R}_1, N_1)$  кривых 1 и 2 и, используя (3), определить время жизни полиморфных модификаций (ГЦК, ГПУ) металла

$$\Delta t = \frac{9}{4\alpha D} \left\{ \left[ \frac{8\pi Q_0 (E_1 - E_{2,z})}{9n (F_{2,z} - F_1) - \frac{4\pi}{3} \frac{k}{a^3} Q_0 (F_{2,z} - F_1)} \right]^3 - \bar{R}_0^3 \right\}. \quad (6)$$

Результаты расчетов критических концентраций углерода, необходимых для полиморфного превращения молибдена в гетерофазной системе Mo—MoX и оценок времени изотермического отжига, качественно согласуются (по порядку величины) с известными экспериментальными данными. Так, если толщина бомбардируемой пленки молибдена  $H \sim 100$  нм, то критические концентрации углерода, необходимые для полиморфного превращения молибдена (табл. 3), соответствуют интегральным дозам облучения  $\Phi \sim 1-3 \cdot 10^{17}$  ат./см<sup>2</sup>, для которых в экспериментах [14, 15] и наблюдается структурно-фазовое превращение. Времена изотермического отжига (при  $T=1300$  К), рассчитанные по (6), имеют величину от 0.5 до 2 ч в зависимости от начальной дозы облучения, что также удовлетворительно согласуется с экспериментом [14, 15].

### Список литературы

- [1] Бакай А. С., Квачантирадзе Г. Г. // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 11. С. 2255—2257.
- [2] Бакай А. С., Квачантирадзе Г. Г. // ВАНТ. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1987. № 2 (40). С. 42—52.
- [3] Том Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир, 1974. 300 с.
- [4] Linker G., Smithey R., Meyer O. // J. Phys. F (Metal Phys.). 1984. Vol. 14. N 7. P. L115—L119.
- [5] Andersen O. K. // Phys. Rev. B. 1975. Vol. 12. N 8. P. 3060—3082.
- [6] Skriver H. L. The LMTO method. Berlin: Springer, 1984. 284 p.
- [7] Van Barth U., Hedin L. // J. Phys. C. 1972. Vol. 5. N 13. P. 1629—1642.
- [8] Skriver H. L. // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 31. N 4. P. 1909—1923.
- [9] Mackintosh A. R., Andersen O. K. Electrons at the Fermi surface / Ed. M. Springford. Cambridge University press, 1980.
- [10] Koenig C., Christensen N. E., Kollar J. // Phys. Rev. B. 1984. Vol. 29. N 12. P. 6481—6488.
- [11] Schwarz K. // J. Phys. C. 1977. Vol. 10. N 2. P. 195—210.
- [12] Jesser W. A., Kuhlmann-Wilsdorf D. // Phys. Stat. Sol. 1967. Vol. 19. P. 95—105.
- [13] Слезов В. В., Сагалович В. В. // УФН. 1987. Т. 151. № 1. С. 67—104.
- [14] Гвердцители И. Г., Гулдамашвили А. И., Диасамидзе Э. М. и др. // ВАНТ. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1982. № 1 (20). С. 32—35.
- [15] Belli J. M., Komarov F. F., Tishkov V. S. et al. // Phys. Stat. Sol. (a). 1978. Vol. 45. P. 343—349.

Поступило в Редакцию  
12 февраля 1990 г.